

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-212190

(43)Date of publication of application : 18.09.1987

(51)Int.Cl.

B41M 5/18

B41M 5/18

(21)Application number : 61-056004

(71)Applicant : KANZAKI PAPER MFG CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1986

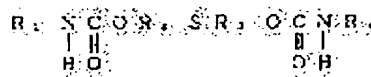
(72)Inventor : BANDOU RITSUO  
OKIMOTO SATOYUKI  
ISHIDA KATSUHIKO  
OKAMOTO TOSAKU

## (54) THERMAL RECORDING MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a recording material having a white ground tone, excellent preservation stability before printing and fixation and favorable recording sensitivity, by incorporating a specified polyisocyanate compound as a wall film material for microcapsules.

**CONSTITUTION:** A polyisocyanate compound of general formula I is incorporated as a wall film material for microcapsules. In the formula, each of R1 and R4 is a 1W15C alkyl, haloalkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl which has at least one isocyanate group, and each of R2 and R3 is phenylene or naphthalylene which may be substd. by a halogen, 1W4C alkyl or phenyl. The compound of formula I may be, for example, an adduct of a diol such as 4,4'-thiobisphenol and 2,2'-thiobisphenol with a polyisocyanate such as m-phenylene diisocyanate and p-phenylene diisocyanate. Microcapsules containing a diazonium compound therein can be prepared by a method wherein a core substance comprising the diazonium compound is emulsified or dispersed in an aqueous medium, and a film of a high molecular weight substance is formed around each of oily droplets of the core substance being obtained.



⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-212190

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 41 M 5/18

識別記号

$$\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \end{array}$$

庫内整理番号

7447-2H  
S-7447-2H

④③公開 昭和62年(1987)9月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑤発明の名称 感熱記録体

②特 願 昭61-56004

②出 願 昭61(1986)3月13日

②発 明 者 萬 道 律 雄 尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場  
内

⑫発 明 者 沖 本 智 行 尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場  
内

⑦発 明 者 石 田 勝 彦 尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場  
内

②発 明 者 岡 本 東 作 尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場  
内

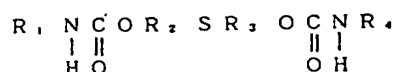
出 願 人 神崎製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目9番8号

⑦代理人 弁理士 蓮見 勝

## 明細書

1. 発明の名称 感熱記録体
2. 特許請求の範囲

ジアゾニウム化合物を内包するマイクロカプセル、カプラー化合物、及び熱熔融時に塩基性雰囲気を呈する化合物を含有する記録層を設けた光定着型感熱記録体において、該マイクロカプセルの壁膜材として下記の一般式で示される多価イソシアネート化合物を含有せしめたことを特徴とする感熱記録体。



{式中、 $R_1, R_2$  はそれぞれ少なくとも一つの  
イソシアネート基を有する  $C_1 \sim C_{12}$  のアル  
キル基、ハロゲン化アルキル基、環状アルキ  
ル基、アリール基又はアルアルキル基を示し、  
 $R_3, R_4$  はそれぞれハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{12}$   
のアルキル基又はフェニル基で置換されてい  
てもよいフェニレン基又はナフチレン基を示  
す。}

### 3. 発明の詳細な説明

### 「産業上の利用分野」

本発明は光定着可能な感熱記録体に関し、特に地肌の色調が白く、記録前の記録体保存安定性に優れ、しかも記録感度の良好な光定着型感熱記録体に関するものである。

## 「従来の技術」

従来、塩基性無色染料と該染料と接触して呈色し得る呈色剤の呈色反応を利用し、熱によって両発色物質を接触せしめて記録像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。

かかる感熱記録体は熱によって記録像を得る構造になっている為、熱印加記録した後も誤って熱源を近づけると熱上昇部全体が発色してしまい、必要な記録が判読出来なくなるという欠陥を有している。従って保存を必要とするような重要な記録への適用は困難であった。

そのため、定着可能な感熱記録体としてジアゾニウム化合物とカブラーとの発色反応を利用したジアゾ系の感熱記録体の開発が進められている。

一般に、ジアゾ系の感熱記録体においては、ジアゾニウム化合物とカプラーが不連続な粒子状態で記録層中に分散されており、加熱によってアルカリを発生する発色助剤を併用して記録像を形成し、その後光照射によって未反応のジアゾニウム化合物を分解して発色を停止させるように構成されている。

然るに、かかる記録体では印字、定着前のプレカップリングによる地肌カブリ（不要な着色現象）が発生する傾向が強いため、その改良が望まれており、各種の改良方法が提案されている。例えば塩基性化合物として疎水性の高いグアニジン誘導体を使用する方法（特開昭57-45094号、特開昭57-125091号）、水不溶性のジアゾニウム化合物を使用する方法（特開昭58-55290号）、さらにはジアゾニウム化合物、カプラー、塩基性化合物の一種又は二種をマイクロカプセル化する方法（特開昭59-190886号）等が提案されている。

「発明が解決しようとする問題点」

「問題点を解決するための手段」

本発明は、ジアゾニウム化合物を内包するマイクロカプセル、カプラー化合物、及び熱溶解時に塩基性雰囲気呈する化合物を含有する記録層を設けた光定着型感熱記録体において、該マイクロカプセルの壁膜材として下記的一般式で示される多価イソシアネート化合物を含有せしめたことを特徴とする感熱記録体である。



〔式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2$  はそれぞれ少なくとも一つのイソシアネート基を有する  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$  のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアルアルキル基を示し、 $\text{R}_3, \text{R}_4$  はそれぞれハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  のアルキル基又はフェニル基で置換されていてもよいフェニレン基又はナフチレン基を示す。〕

「作用」

本発明において用いられる上記的一般式で示される多価イソシアネート化合物の具体例としては、

しかしながら、これらの改良方法で得られる感熱記録体は、印字、定着前のプレカップリングの改良に伴って記録感度が低下し、高速記録装置への適用が困難となるため、記録体の保存安定性と記録感度の両方を満足し得る光定着型感熱記録体は得られておらず、しかも、光定着後の地肌部が若干黄色味を帯びるという欠点も付随するのが現状である。

本発明の目的は、光定着型の感熱記録体における上記の如き難点を克服し、地肌の色調が白く、印字、定着前の記録体の保存安定性に優れ、しかも記録感度の良好な記録体を提供することである。

本発明者等は、かかる目的を達成するために、特にジアゾニウム化合物をマイクロカプセルに内包せしめて使用する方法について鋭意研究の結果、カプセルの壁膜材としてチオエーテル構造を有する特定の多価イソシアネート化合物を選択的に使用すると、極めて優れた特性を有する光定着型の感熱記録体を得られることを見出し本発明を完成するに至った。

例えば下記の化合物が例示されるが、勿論これらに限定されるものではなく、これらは二種以上を併用することも可能である。

4, 4'-チオビスフェノール、2, 2'-チオビスフェノール、1, 1'-チオビス(2-ナフトール)、1, 1'-チオビス(4-ナフトール)、ビチオノール、3, 3'-クロル-4, 4'-チオビスフェノール、3, 3'-メチル-4, 4'-チオビスフェノール等のジオール類と、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,

2-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート等の多価イソシアネート類との付加物等。

上記一般式で示されるチオエーテル構造を有する多価イソシアネートは、例えば酢酸エチル等の溶剤に溶かしたジオール類に、2倍モル量の多価イソシアネート類を滴下した後、2～3時間還流する方法等で容易に調製することができる。

本発明では、ジアゾニウム化合物を内包するマイクロカプセルの壁膜材に上記特定のチオエーテル構造を有する多価イソシアネート化合物を含有せしめるものであるが、カプセルの壁膜材として従来から知られている各種の多価イソシアネート化合物を併用することも可能である。

かかる多価イソシアネート化合物としては、例えばm-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、

3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシレン-1, 4-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類、4, 4'-4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2, 4, 6-トリイソシアネート等のトリイソシアネート類、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2'; 5, 5'-тетрайсоシアネート等のテトライソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、2, 4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、キシレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物等のイソシアネートプレ

ポリマー等が挙げられる。

本発明において用いられるジアゾニウム化合物を内包したマイクロカプセルは、各種公知の方法で調製することができるが、一般にジアゾニウム化合物を含有した芯物質を水性媒体中に乳化分散し、得られた芯物質の油滴の周りに高分子物質膜を形成する方法によって調製される。

例えば上記特定のチオエーテル構造を有する多価イソシアネート化合物を含有する多価イソシアネートをカプセル化すべき芯物質中に混合し、ポリビニルアルコール等の保護コロイド物質を溶解した水性媒体中に乳化分散し、液温を上昇させて、油滴界面で高分子形成反応を起こすことによって製造される。なお、マイクロカプセルの粒子径は記録感度、得られる記録像の画質を考慮すると0.1～10μm程度の範囲で調節するのが望ましい。

芯物質の具体例としては、リン酸トリクレジル、リン酸オクチルジフェニル等のリン酸エステル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル、オレイン酸ブチル等のカルボン酸

エステル、各種脂肪酸アミド、ジエチレングリコールジベンゾエート、イソプロピルビフェニル等のアルキル化ビフェニル、塩素化パラフィン等が挙げられるが、勿論これらに限定されるものではない。

マイクロカプセル中に内包されるジアゾニウム化合物についても、各種の材料が知られており、例えばp-N, N-ジメチルアミノベンゼンジアゾニウム、4-モルホリノ-2, 5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-モルホリノ-2, 5-ジイソプロポキシベンゼンジアゾニウム、4-(4'-メトキシベンゾイルアミノ)-2, 5-ジエトキシベンゼンジアゾニウム、4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、4-ピロリジノ-3-メチルベンゼンジアゾニウム、p-N-エチル-N-ヒドロキシエチルアニリンジアゾニウム、4-ベンズアミド-2, 5-ジエトキシベンゼンジアゾニウム、2-N, N-ジエチル-m-トルイジンジアゾニウム、6-モルホリノ-m-トルイジンジアゾニウム等のテトラフェニル硼素塩、テ

トラフ化燐素塩、六フッ化リン塩等が挙げられるが、中でも六フッ化リン塩が特に好ましく用いられる。

なお、これらのジアゾニウム化合物は、一般に芯物質である有機溶媒中に1～50重量%程度の割合で溶解ないしは混合して使用される。

かくして調製されるジアゾニウム化合物を内包したマイクロカプセルと併用されるカプラー化合物は、塩基性雰囲気下でジアゾニウム化合物とカップリング反応して色素を形成する材料であるが、具体例としてはレゾルシノール、カテコール、フロログルシン、 $\alpha$ -ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,5-ジメチル-4-ホルホルノメチルフェノール、1-ヒドロキシナフタレン-4-スルホン酸ナトリウム、N-(3-ホルホルノプロピル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアミド、2-ヒドロキシ-3-( $\beta$ -ヒドロキシエチルアミドカルボニル)ナフタレン、2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボニルジエタノールアミン、2-ヒドロキシナフタレン-3,6-

ジスルホン酸ナトリウム、アセトアセトアニリド、3-メチル-5-ピラズロン、1-フェニル-3-メチル-5-ピラズロン、2-ヒドロキシ-3ナフトエ酸ヒドロキシエチルアミド、2-ヒドロキシ-3ナフトエ酸アニリド、2-ヒドロキシ-3ナフトエ酸- $\alpha$ -ナフトリド、2-ヒドロキシ-3ナフトエ酸- $\beta$ -ナフトリド、2-ヒドロキシ-3ナフトエ酸-4'-クロロアニリド、2-ヒドロキシ-3ナフトエ酸-4'-フロロアニリド、2-ヒドロキシ-3ナフトエ酸-2',6'-ジクロロアニリド、2-ヒドロキシ-3ナフトエ酸-2',6'-ジフロロアニリド、4,4'-ジ- $\alpha$ -アセトアセトトルイジド、ベンゾイルアセトアニリド等が挙げられるが、勿論これらに限定されるものではなく、二種以上を併用することもできる。

カプラー化合物の記録層中への配合量は、用いられる化合物の種類によって異なるため一概には定められないが、一般にジアゾニウム化合物1重量部に対して0.1～10重量部、より好ましくは

0.3～5重量部程度配合される。

本発明において用いられる、熱溶解時に塩基性雰囲気呈する化合物としては、加熱によってアルカリを発生する物質であれば特に限定するものではなく、各種の熱溶解性塩基性化合物が好ましく用いられるが、特に1,2,3-トリフェニルグアニジン、1,2-ジトリルグアニジン、1,2-ジシクロヘキシルグアニジン、1,2,3-トリシクロヘキシルグアニジン等のグアニジン誘導体は、本発明の各種材料との組合せにおいて、とりわけ記録前の記録体保存安定性に優れ、しかも記録感度、記録時のインスタント発色性の極めて良好な光定着型感熱記録体を得られるため、最も好ましく用いられる。

なお、熱溶解性塩基性化合物の配合割合は、用いられる化合物の種類によって異なるため一概には定められないが、一般にジアゾニウム化合物1重量部に対して0.1～15重量部、より好ましくは1～10重量部程度配合される。

本発明において用いられる、カプラー化合物、

熱溶解時に塩基性雰囲気呈する化合物は、ジアゾニウム化合物と同様にカプセル化して使用することもできるが、カプセル化しない場合には、ボールミル、サンドグライNDER、アトライター等の適当な攪拌粉碎装置によって粒子径が10 $\mu$ m以下となるよう処理して使用するのが好ましい。

かくして、本発明においては、ジアゾニウム化合物を内包したマイクロカプセル、カプラー化合物、及び熱溶解時に塩基性雰囲気呈する化合物のそれぞれ少なくとも一種を含有する感熱記録層が支持体に形成されるものであるが、一般に、かかる感熱記録層は上記の如き物質を含有する塗被液を調製し、これを支持体に塗被する方法で形成される。

塗被液中には必要に応じてナフタレンスルホン酸ソーダ、ナフタレンジスルホン酸ソーダ、スルホサリチル酸、硫酸マグネシウム、塩化亜鉛等の保存性向上剤、チオ尿素、ジフェニルチオ尿素、尿素等の酸防止剤、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、リン酸、サポニン等の酸安定剤、澱粉、カゼ

イン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス等の水溶性ないし水分散性の各種接着剤、シリカ、クレー、硫酸バリウム、酸化チタン、炭酸カルシウム等の顔料類、さらには動植物性ワックス類、石油ワックス類、高級脂肪酸の多価アルコールエステル類、高級脂肪酸アミド類、芳香族アミド類、高級脂肪酸とアミンの縮合物、合成パラフィン、塩素化パラフィン、ナフトエ酸のアルキルまたはアリアルエステル等の融点降下剤等の各種助剤が適宜配合されるものである。

このようにして調製された塗被液は、紙、プラスチックフィルム、合成紙、金属フィルム等適当な支持体に塗被されるが、塗被方法についても特に限定されるものではなく、常法に従って例えばエアースプレーコート、ロールコート、ブレードコート等の如き適当な塗被装置によって、乾燥重量で3～20 g/m<sup>2</sup>程度（少なくともジアゾニウム化合物の塗被量が0.05～2.0 g/m<sup>2</sup>程度

9部をリン酸トリクレジル15部に溶解し、得られた溶液をポリビニルアルコールの8%水溶液60部中に乳化分散して平均粒子径が1.4 μmの乳化液を得た。

得られた乳化液に70部の水を加え、55℃で2時間反応させてジアゾニウム化合物を内包したマイクロカプセル分散液をA液として調製した。

#### B液調製

2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド 8部  
N, N'-N-トリフェニルグアニジン 4部  
p-アセトトルイジド 13部  
炭酸カルシウム 20部  
ポリビニルアルコールの10%水溶液 100部  
上記の組成物をボールミルで48時間分散し、B液を調製した。

上記の分散液A液50部とB液100部を混合して得られた塗液をワイヤーバーを用いて49 g/m<sup>2</sup>の上質紙に乾燥重量が8 g/m<sup>2</sup>となるように塗被乾燥して感熱記録体を得た。

#### 実施例2

となるように)塗被乾燥される。

なお、本発明の記録体は通常の感熱記録体と同様に熱ペン、熱ヘッド等により記録像を形成せしめた後、蛍光灯や水銀灯などにより紫外光を全面に照射し、非記録部分の未反応ジアゾニウム化合物を分解することによって、記録像を定着することが出来るものである。

#### 「実施例」

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。また、特に断らない限り例中の部及び%は、それぞれ重量部及び重量%を示す。

#### 実施例1

##### A液調製

4-モルホリノ-2, 5-ジブトキシベンゼン  
ジアゾニウム六フッ化リン塩 3部とキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン、4, 4'-チオビスフェノール付加物〔キシリレンジイソシアネート：トリメチロールプロパン：4, 4'-チオビスフェノール=9：1：3（モル）〕

実施例1のA液調製において、壁膜材としてキシリレンジイソシアネートの4, 4'-チオビスフェノール付加物〔キシリレンジイソシアネート：4, 4'-チオビスフェノール=2：1（モル）〕6.5部とキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物〔キシリレンジイソシアネート：トリメチロールプロパン=2：1（モル）〕（武田薬品社製、商品名タケネートD-110N）

3.4部（75%酢酸エチル溶液）の混合物を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 実施例3

実施例1のA液調製において、壁膜材としてキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン、ピチオノール付加物〔キシリレンジイソシアネート：トリメチロールプロパン：ピチオノール=18：4：3（モル）〕9部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 実施例4

実施例1のA液調製において、壁膜材としてキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロ

バン、1, 1'-チオビス(2-ナフトール)付加物(キシリレンジイソシアネート:トリメチロールプロパン:1, 1'-チオビス(2-ナフトール)=18:4:3(モル))9部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 比較例1

実施例1のA液調製において、壁膜材として4, 4'-チオビスフェノールの代わりにビスフェノールAを付加した多価イソシアネート9部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 比較例2

実施例1のA液調製において、壁膜材としてキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物(キシリレンジイソシアネート:トリメチロールプロパン=2:1(モル))9部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

かくして得られた6種類の感熱記録体について、記録感度および記録体の保存安定性、定着後の地肌の着色性について比較試験を行った。記録感度

については、GⅢタイプの実用ファクシミリ(UF-2, 松下電送製)で熱記録し、紫外光を露光して像を定着せしめた後、記録部のブルー濃度と地肌部の黄色濃度をマクベス濃度計で測定した。記録体の保存安定性については、塗工直後の感熱記録体と40℃-90%RHの条件下に24時間放置した記録体の記録層のカブリ濃度(ブルー濃度)をそれぞれマクベス濃度計で測定して比較し、得られた試験結果を下表に示した。

	記録部 ブルー 濃度	地肌部 黄色濃 度	保存安定性発色濃度	
			塗工直後	経時後
実施例1	1.20	0.10	0.06	0.08
" 2	1.20	0.11	0.06	0.08
" 3	1.16	0.13	0.07	0.10
" 4	1.24	0.12	0.06	0.09
比較例1	1.18	0.19	0.07	0.13
" 2	1.02	0.16	0.06	0.08

#### 「効果」

表の結果から明らかなように、本発明の各実施例で得られた感熱記録体は、いずれも優れた記録感度を有しており、地肌部の黄色着色も少なく、しかも記録体の保存安定性に優れていた。

しかし、比較例1の記録体は地肌部の黄色着色が高く、経時によってブルー発色も高くなるため記録体の保存安定性に劣っていた。また、比較例2の記録体は地肌部の黄色着色が目立ち、記録画像の発色濃度も極めて低かった。

特許出願人 神崎製紙株式会社